

IONIC ELECTROCONDUCTIVE SOLID POLYELECTROLYTE AND ITS PRODUCTION

Publication number: JP10120914

Publication date: 1998-05-12

Inventor: SHIMOFUSACHI TAKESHI; MIKI YASUAKI

Applicant: MITSUBISHI CHEM CORP

Classification:

- international: *C08K3/10; C08F12/34; C08F22/14; C08K3/24; C08L25/18; C08L35/00; C08L101/00; H01B1/12; H01G9/025; H01G9/028; H01M6/18; H01M10/40; C08F12/34; C08F22/14; C08F12/00; C08F22/00; C08K3/00; C08L25/00; C08L35/00; C08L101/00; H01B1/12; H01G9/022; H01M6/18; H01M10/36; C08F12/00; C08F22/00; (IPC1-7): C08F12/34; C08F22/14; C08L101/00; C08K3/10; C08K3/24; C08L25/18; C08L35/00; H01B1/12; H01G9/025; H01G9/028; H01M6/18; H01M10/40*

- european:

Application number: JP19960276296 19961018

Priority number(s): JP19960276296 19961018

Report a data error here

Abstract of JP10120914

PROBLEM TO BE SOLVED: To product a polyelectrolyte capable of improving lowness of ionic electroconductivity and inferiority in low-temperature characteristics by including an alkali metallic salt in an organic polymer in which a monomer having a structure of a crown ether ring bonded to a triphenylene skeleton is cross-linked. **SOLUTION:** This ionic electroconductive polyelectrolyte is a complex in which an alkali metallic salt (e.g. combination of a cation such as Li ion or Na ion with an anion such as I ion or BF₄ ion) is contained in an organic polymer prepared by polymerizing and cross-linking a monomer having a structure of a crown ether ring bonded to a triphenylene skeleton of preferably formula I at least one of X, Y and Z is a group of formula II [(l) and (m) are each an integer or 1-5; R is a ≥ 2 C bivalent organic group]; A is a monovalent organic group polymerizable by irradiation of energy rays and the rest are an optional substituent group}. Thereby, a solid polyelectrolyte for practical use based on an entirely new ionic electroconductive mechanism such as anisotropic ionic electroconductivity by forming an ionic channel structure is produced.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-120914

(43)公開日 平成10年(1998)5月12日

(51)Int.Cl. ⁹	識別記号	F I
C 0 8 L 101/00		C 0 8 L 101/00
C 0 8 K 3/10		C 0 8 K 3/10
3/24		3/24
C 0 8 L 25/18		C 0 8 L 25/18
35/00		35/00
審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 7 頁) 最終頁に続く		

(21)出願番号	特願平8-276296	(71)出願人 000005968 三菱化学株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(22)出願日	平成8年(1996)10月18日	(72)発明者 下房地 剛 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 三菱化学株式会社横浜総合研究所内 (72)発明者 三木 康彰 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 三菱化学株式会社横浜総合研究所内 (74)代理人 弁理士 長谷川 暁司

(54)【発明の名称】 イオン導電性固体高分子電解質及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 各種電気化学デバイス用に有用な高イオン伝導の固体高分子電解質を提供する。

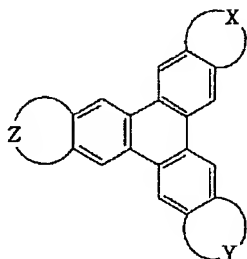
【解決手段】 トリフェニレン骨格にクラウンエーテル環が結合した構造を有する架橋された有機高分子中にアルカリ金属塩が含有された複合体からなるイオン導電性固体高分子電解質

【特許請求の範囲】

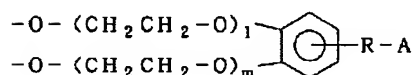
【請求項1】 トリフェニレン骨格にクラウンエーテル環が結合した構造を有するモノマーが架橋された有機高分子中に、アルカリ金属塩が含有された複合体からなるイオン導電性固体高分子電解質。

【請求項2】 有機高分子が下記一般式で示されるトリフェニレン骨格にクラウンエーテル環が結合した構造を有するモノマーを重合架橋してなることを特徴とする請求項1記載のイオン導電性固体高分子電解質。

【化1】



X、Y、Zのうち、少なくとも1つは



を示し、残りは任意の置換基を示す。

- 1、m：各々、1～5の整数
- R：C₂以上の2価の有機基
- A：エネルギー線照射により重合可能な1価の有機基

【請求項3】 アルカリ金属塩存在下でモノマーを膜状に形成させた後、重合架橋を行うことを特徴とする、請求項1または2に記載のイオン導電性固体高分子電解質の製造方法。

【請求項4】 エネルギー線を照射することにより、重合架橋することを特徴とする、請求項3に記載のイオン導電性固体高分子電解質の製造方法。

【請求項5】 膜面方向に磁場を印加した状態で重合架橋を行うことを特徴とする請求項3または4に記載のイオン導電性固体高分子電解質の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電池及び他の電気化学デバイス材料として好適な固体電解質に関するものである。本発明を用いることにより、内容物の漏液が無く、安全で薄型化積層化が可能な固体電解質を提供できる。

【0002】

【従来の技術】従来、一次電池、二次電池、コンデンサー、エレクトロクロミック表示素子などの電気化学デバイスの電解質としてはプロピレンカーボネイト、ジメチ

ルカーボネイト等の有機電解液が用いられてきた。しかし、液漏れによる信頼性の低下や、加工性、生産性等に問題があり、これらの問題を伴わない固体電解質に関する研究開発が活発に行われている。従来より研究開発が行われている固体電解質は、無機系材料、複合系材料、有機系材料の3つに大別できる。

【0003】AgI、Li₂Ti₃O₇、β-アルミナ、リンタングステン酸、PbAg₄I₅等の無機系材料は、焼成によって製膜するため、大面積化が困難であり、任意の形状に成膜することが難しく、原料が高価であることから実用上問題が多い。これら無機系材料の難点をなくすべく、樹脂との複合化する方法が提案されている（特開昭63-78405号公報、特開平4-173856号公報等）が、樹脂と無機材料の界面が剥離する等により、製品の安定性に不安がある。

【0004】これらの難点を改良する材料として有機系材料が研究されている。ポリエチレンオキサ이드（PEO）とアルカリ金属塩が錯体を形成し、高いイオン伝導性を示すことが報告されて以来（Fast Ion Transport in Solids, 131, 1979 M. B. Armand）、PEO、ポリプロピレンオキサイド（PPO）、ポリエチレンイミン（PEI）、ポリフォスフェゼン（PPP）、ポリビニルアルコール（PVA）などの高分子とアルカリ金属塩との錯体による固体電解質の研究が活発に行われてきた。この様な有機系固体電解質は軽量で、柔軟、薄膜成形可能であり、無機系材料にない長所を持つが、イオン導電性の点で実用上不足している。特に0℃以下の低温になると急激にイオン伝導度が下がってしまい、実用上問題である。

【0005】この原因は、イオン伝導機構そのものが、高分子によって溶媒和されたアルカリ金属イオンに対して、電界を印加した際、イオンが会合と解離をくり返しながら配位子交換によって輸送されるという原理に基づくところに起因する。この際、イオンの輸送速度は、高分子のミクロブラウン運動に依存するため、温度の影響を強く受けてしまう。よってマトリックスポリマーの分子運動性に依存する限り、低温でのイオン導電率向上は原理的に難しい。

【0006】一方で、これら固体高分子電解質の難点を回避するため、マトリックス高分子に、電解液を含浸し、見かけ上固体のゲル系固体電解質に関する研究も多々報告されている。（特開平7-331019号公報、特開平5-117522号公報等）この場合、イオン伝導に関わるのは、実質有機電解液であり、高分子は形状を固体状に保持するためのマトリックスに過ぎないため、イオン導電率は、電解液並に高く、かつ、低温での低下も完全固体高分子電解質系に比べ、少ない等の利点がある。唯、見かけ上固体であるが、低分子の有機電解液を含むため、漏液、また、発熱した際の電解液のガス

化、印火等、安全性の面で液系と同様不安が残る。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来型の固体高分子電解質の難点であるイオン導電率の低さ、及び低温特性の悪さを改良する全く新規なイオン導電機構に基づく固体高分子電解質を提供するものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、アルカリ金属イオンと相互作用し、包接する能力を持つクラウンエーテル環を、膜厚方向にトンネル形状に積み重ね、これをイオンチャンネルとする全く新規なイオン導電機構を実現するために、トリフェニレン骨格にクラウンエーテル環が結合した構造を有するモノマーを用い、架橋構造固定化した有機高分子中にアルカリ金属塩が含有された複合体であることを特徴とするイオン導電性固体高分子電解質である。すなわち本発明の要旨はトリフェニレン骨格にクラウンエーテル環が結合した構造を有するモノマーが架橋された有機高分子中に、アルカリ金属塩が含有された複合体からなるイオン導電性固体高分子電解質、またはアルカリ金属塩存在下でモノマーを膜状に形成させた後、重合架橋を行うことを特徴とする、そのイオン導電性固体高分子電解質の製造方法にある。

【0009】

【発明の実施の形態】以下本発明を詳細に説明する。本発明の基本的コンセプトは、イオンチャンネルをあらかじめ膜の中に構造的に形成、固定化しておき、この中にイオンを通す点にある。イオンチャンネルを形成する方法として、自己組織可能なあるトリフェニレン骨格にクラウンエーテル環が結合した構造を有する分子を用いる。トリフェニレン骨格は、ディスコティック液晶と称され、ある温度範囲でカラムナー構造をとる、このとき、これに結合したクラウンエーテル環も積層化され、アルカリ金属イオンが移動するためのチャンネルを形成する。

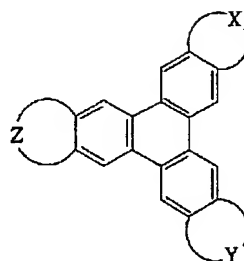
【0010】この構造を固定化するために、カラムナー構造に自己組織配列化の後、重合架橋構造固定化する。重合時にこの積層配列構造が乱されないために、重合性官能基とベンゾクラウンエーテルの間に短鎖のアルキル鎖や、アルカリ金属イオンと親和性を有する短鎖のポリエチレンオキシド(PEO)鎖等のフレキシブルな側鎖を導入した方が好ましい。

【0011】クラウンエーテル環は、エチレンオキシドユニットで4個から8個のものが用いられるが、アルカリ金属イオンとの相互作用が強すぎるとイオンの運動性が妨げられるためイオン導電率が下がる。イオン導電性という意味では、比較的ルーズな結合の方が好ましい。例えばLiイオンではエチレンオキシドユニットで6個以上が好ましい。かかる有機高分子としては、下記一般式で示されるトリフェニレン骨格にクラウンエーテル環が結合した構造を有するモノマーを重合架橋して

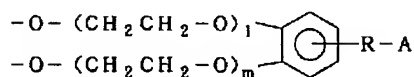
なる化合物が好ましい。

【0012】

【化2】



X、Y、Zのうち、少なくとも1つは



を示し、残りは任意の置換基を示す。

1、m：各々、1～5の整数

R：C₂以上の2価の有機基

A：エネルギー線照射により重合可能な1価の有機基

【0013】末端の重合性官能基は、エネルギー線照射により重合可能なものなら特に限定されないが、例えば、アクリル基、メタクリル基、アリル基、ビニル基等が挙げられる。本イオン導電性固体高分子電解質の製膜方法としては、クラウンエーテル環の組織構造化と、その構造固定化という観点から、まずモノマーとアルカリ金属塩を溶媒に溶かし、自己組織化させる。このとき、磁場を膜面方向に印加すると、トリフェニレン環平面の向きが膜平面の向きとそろい、チャンネルの方向が膜厚方向に向かさせるため、膜厚方向のイオン導電率が高められる。こうしてモノマー状態で十分構造をつくらせてからエネルギー線を照射、重合架橋を行い、構造固定化、製膜を行う。

【0014】磁場を印加する方法としては、連続的に一定の磁場を印加する方法またはパルス的に強力な磁場を印加する方法が適宜用いられる。磁場強度としては特に限定されるものではないが通常2K Oe以上が好適に使用される。溶媒としては、ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルスルホン(DMSO)等の通常の有機溶媒の他、NN-ジメチルアクリルアミドやポリエチレンオキシドのマクロマー等のモノマーも用いられる。

【0015】また、プロピレンカーボネイトやジメチルカーボネイト等の有機電解液を用いると溶剤を含んだままのゲル状態でも使用できる。また、本発明の有機高分子は差しつかえない範囲で共重合可能なモノマー成分を共重合させることも可能である。

【0016】共重合成分としてはアルカリ金属イオンと

親和性を有するモノマーであれば良く、物理的強度付与、柔軟性付与等の種々の目的に応じ適宜選ばれる。具体的には、両末端に(メタ)アクリル基を有するポリエチレンオキサイド、ポリエチレンオキサイドマクロマー、N,N-ジメチルホルムアミド、(メタ)アクリル酸などが挙げられる。

【0017】本発明で用いられるアルカリ金属塩は、特に限定はされないが、例えば、Liイオン、Naイオン、Kイオン等の陽イオンと、Iイオン、 CF_3SO_4 イオン、 BF_4 イオン、 ClO_4 イオン、 AlCl_4 イオン、 PF_6 イオン、 AsF_6 イオン等の陰イオンとの組合せからなるアルカリ金属塩などが用いられる。これら金属塩の使用量としては、目的とする固体電解質のイオン伝導度などによって適宜決定されるものであるが、クラウンエーテル環とモル比で1/1程度が好ましい。

【0018】

【実施例】以下、実施例を示し、本発明をより具体的に説明する。なお、本発明がこれに限定されるものではない。

実施例1)

モノマー合成

(ステップ1) カテコール26.4g、 FeCl_3 120g、70wt%、 H_2SO_4 500mlを混合、冷却して室温に保ちながら24時間攪拌、反応させる。反応液を氷に徐々に移し、スラリー状物を得る。クロロホルムで抽出し、トリフルオロ酢酸で再結晶を行った。この結晶をフラッシュクロマトグラフィーで精製した後、80mlメタノール、2mlの水を加え、加熱還流し、加水分解を行った。以上によりヘキサハイドロキシトリフェニレン(TP-OH)を得た。(収率32mol%)

【0019】(ステップ2) カテコール110gを無水酢酸189mlに溶かし、145℃で4時間加熱還流した後室温まで放冷した。3リットルの氷水にそそぎ入れ、析出した白色結晶をろ過、水で洗浄、真空乾燥し、n-ヘプタンで再結晶した。以上によりカテコールジアセテートを得た。(収率77mol%)

【0020】(ステップ3) カテコールジアセテート60gをニトロベンゼン250mlに溶かし、 N_2 バブルしながら AlCl_3 84gを少しずつ加え、 N_2 気流下、75℃で4時間反応させた後、室温まで放冷し、750gの水に150ml濃塩酸を加えた中に攪拌しながらそそいだ。水蒸気蒸留した後エーテルで抽出し、 MgSO_4 で水分を除去した後、エバポレーションでエーテルを除去した。生成したオイル状物に500mlのベンゼンを加え、90℃で加熱還流(1時間)した後加温ろ過し、ろ液をエバポレータで濃縮し、粗結晶を得た。これをベンゼンで再結晶し、ジハイドロキシアセトフェノ

ン(DHAP)を得た。(収率64mol%)

【0021】(ステップ4) ステップ1で合成したTP-OH 62gを1-ブタノール1500mlに溶かし、 N_2 バージしながら40g NaOHを添加、加熱還流した。(1時間) 2-(2-クロロエトキシ)エタノール115gを滴下し、さらに10時間還流した後室温まで放冷した。 HCl で酸性とした後ろ過し、得られた粗結晶を減圧蒸留し、生成物を得た。(TP-DEG)(収率70mol%)

【0022】(ステップ5) TP-DEG 63.5g、ピリジン23mlをベンゼン300mlに溶かし、32mlの塩化チオニルを滴下し、加熱還流した。(90℃、10時間) 室温まで放冷した後、100ml水と40ml濃 HCl を加えベンゼン層を分離し、10% NaHCO_3 水溶液で2回、さらに水で1回洗浄した。エバポレーションでベンゼンを除去した後、減圧蒸留を行い精製した。(TP-DEGC)(収率85mol%)

【0023】(ステップ6) ステップ3で合成したDHAP 15.6gを200mlの1-ブタノールに溶かし、 N_2 バージしながら8gのNaOHを添加、加熱還流しながら32.3gのTP-DEGCを加えさらに10時間還流を行った。室温まで放冷した後酸性にし、エバポレーションでブタノールを除去した。水を加え、水層をクロロホルムで抽出した。水とクロロホルムを除去し、生成物をベンゼン-石油エーテル中で再結晶させた。(PT-CEAP)(収率53mol%)

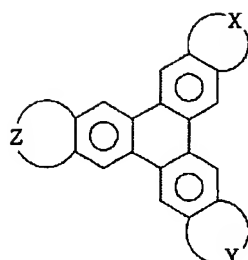
【0024】(ステップ7) PT-CEAP 20gを500mlエタノールに溶かし、2gの NaBH_4 を添加した。24時間攪拌した後希酢酸を加え過剰な NaBH_4 を殺し、水層をクロロホルムで抽出した。これを水で洗浄、 Na_2SO_4 で乾燥し、エバポレータでクロロホルムを除去した。生成したオイル状物をベンゼン-石油エーテル中で結晶化させた。(PT-CEEtOH)(収率90mol%)

【0025】(ステップ8) 6gのPT-CEEtOHを300mlのベンゼンに溶かし、1gのp-トルエンスルホン酸を加え、10時間加熱還流し、室温まで放冷した後、エバポレーションでベンゼンを除去した。生成物をジクロロメタン-石油エーテル中で再結晶させ精製した。以上によりクラウンエーテル環がトリフェニレンに結合したモノマーが得られた。(TP-CEV)(収率62mol%)

以下に、このTP-CEVと、後述する実施例8で用いたPT-CESPの構造式を示す。

【0026】

【化3】



	化合物名	X、Y、Z =
実施例 1	TP-CEV	
実施例 8	PT-CBSP	

【0027】重合架橋精製膜

TP-CEVモノマーを20wt%、 α :アミノアルキルフェノン系光重合開始剤(日本チバガイギー社製、「イルガキュア369」)を4wt%となるようにDMFに溶かし、 LiClO_4 をクラウンエーテル環と Li イオンのモル比が1/1になるように添加した。この溶液を2枚の石英ガラス板にシリコンスペーサー(厚み1mm)を介してはさみ、この板を水平方向に設置、ゆっくり回転させながら横方向から磁場を印加(8.5Koe)した。この状態で高圧水銀ランプのUV光を照射し、重合架橋製膜した。ゲル状の膜を60℃で真空乾燥し、固体高分子電解質膜を得た。

【0028】イオン伝導度評価

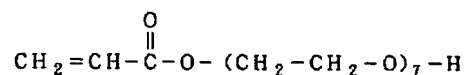
固体高分子電解質膜の上下面に金を蒸着し、これに銀ペーストで端子をつけて、複素インピーダンス測定を行った。25℃で $8.9 \times 10^{-3} [\text{S}/\text{cm}]$ 0℃で1.2

$\times 10^{-3} [\text{S}/\text{cm}]$ と高いイオン伝導度を示した。

実施例2-4)実施例1で合成したモノマー(TP-CEV)と

【0029】

【化4】



【0030】で表わされる日本油脂社製ポリエチレンオキサイドマクロマー「PME-400」を、80/20、50/50、20/80重量比で混合したものをモノマーとして用いた以外は実施例1と同様の方法で製膜、イオン伝導度を評価した。

【0031】

【表1】

	TP-CEV/PME-400	25℃	0℃
実施例 2	80/20	6.6×10^{-3}	7.9×10^{-4}
実施例 3	50/50	9.8×10^{-4}	8.2×10^{-5}
実施例 4	20/80	2.2×10^{-4}	9.0×10^{-6}

【0032】実施例5-7)磁場強度を0、3.1、5.9、Koeと変えた以外は実施例1と同様にして製膜、イオン伝導度を評価した。

【0033】

【表2】

	磁場強度	25℃	0℃
実施例5	0 KOe	6.2×10^{-4}	4.3×10^{-5}
実施例6	3.1 KOe	1.1×10^{-3}	2.9×10^{-4}
実施例7	5.9 KOe	6.9×10^{-3}	1.0×10^{-3}

【0034】実施例8)

モノマー合成

(ステップ1) 実施例1のステップ7で合成したPT-CEEtOH 81.7gを実施例1のステップ4のTP-OHの代わりに用いたこと以外は実施例1のステップ4と同様にして生成物を得た。(TP-CEPEG) (収率62mol%)

【0035】(ステップ2) TP-CEPEG 20gを268ml DMF中に分散させ、トリエチルアミン9mlを滴下する。塩化アクリロイル9.5gをDMF 40mlに溶かした溶液を滴下し、室温で8時間反応させた後、ろ過する。ろ液を水で10倍に希釈し固形物を析出させ、これをろ過、エタノールで洗浄した後真空

乾燥を行い側鎖にPEO鎖のスペーサーを持つモノマーPT-CESPを得た。(収率56mol%)

この後、実施例1と同様の方法で重合製膜イオン伝導度測定を行った。25℃で 1.8×10^{-2} [S/cm]、0℃で 5.8×10^{-3} [S/cm]と高いイオン伝導度を示した。

【0036】実施例9-11) 実施例8のモノマーをTP-CEVの代わりに用いたこと以外は、実施例2-4と同様の方法で製膜、イオン伝導度を評価した。イオン伝導度は以下の通りであった。

【0037】

【表3】

	TP-CESP/PME-400	25℃	0℃
実施例9	80/20	8.2×10^{-3}	1.1×10^{-3}
実施例10	50/50	4.0×10^{-4}	2.1×10^{-5}
実施例11	20/80	3.0×10^{-4}	9.9×10^{-6}

【0038】実施例12-14) 実施例8で合成したモノマー (TP-CESP) をTP-CEVの代わりに用いたこと以外は、実施例5-7と同様にして製膜、イオン伝導度を評価した。イオン伝導度は以下の通りであっ

た。

【0039】

【表4】

	磁場強度	25℃	0℃
実施例12	0 KOe	7.1×10^{-4}	6.6×10^{-5}
実施例13	3.1 KOe	2.8×10^{-3}	3.8×10^{-4}
実施例14	5.9 KOe	8.2×10^{-3}	2.2×10^{-3}

【0040】比較例1) モノマーとしてPME-400を用いたこと以外は実施例1と同様の方法で製膜イオン伝導度評価した。25℃で 7.2×10^{-5} [S/cm]、0℃で 4.1×10^{-6} [S/cm]であった。

【0041】比較例2-4) モノマーとしてPME-4

00を用いたこと以外は実施例5-7と同様の方法で製膜、イオン伝導度を評価した。イオン伝導度は以下の通りであった。

【0042】

【表5】

	磁場強度	25℃	0℃
比較例2	0 KOe	7.1×10^{-5}	3.9×10^{-6}
比較例3	3.1 KOe	6.9×10^{-5}	4.0×10^{-6}
比較例4	5.9 KOe	7.0×10^{-5}	3.9×10^{-6}

【0043】

【発明の効果】本発明により、従来の固体電解質の欠点であった低イオン導電率、低温特性の悪さを改善する、

イオンチャンネル構造形成による異方性イオン導電という全く新規なイオン導電機構に基づく実用的な固体高分子電解質を提供することができる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

識別記号

FI

H01B 1/12

H01B 1/12

Z

H01G 9/025

H01M 6/18

E

9/028

10/40

B

H01M 6/18

C08F 12/34

10/40

22/14

// C08F 12/34

H01G 9/00

301G

22/14

9/02

331G